

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09141801 A**

(43) Date of publication of application: **03.06.97**

(51) Int. Cl.

**B32B 27/36**  
**B32B 7/06**  
**B32B 27/00**  
**B32B 27/30**  
**C09D129/14**  
**C09J 7/02**  
**C09J 7/02**  
**C09J183/10**

(21) Application number: **07301190**

(22) Date of filing: **20.11.95**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **KOYAMA TOSHIYA**

(54) **RELEASE FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the generation of repellency even when an aq. coating soln. is used for coating by applying a coating soln. containing a graft polymer obtained by the graft polymerization of polydimethylsiloxane and polyvinyl acetal in a specific ratio to the single surface of a polyester film and heating and curing the coating layer to provide a release layer.

**SOLUTION:** A graft polymer is obtained by the graft polymerization of 10-50mol% of polydimethylsiloxane and 100mol% of polyvinyl acetal. An aq. coating soln.

containing this graft polymer is applied to at least the single surface of a polyester film and the coated film is heated, dried and subjected to curing reaction to obtain a release layer. Herein, when the ratio of polydimethylsiloxane to polyvinyl acetal is below 10mol%, the releasability of the release layer becomes insufficient and a laminated self-adhesive layer becomes hard to release. When the ratio exceeds 50mol%, the wettability of the release layer is insufficient even if the concn. of the hydroxyl group of polyvinyl acetal is high and the repellency of the aq. coating soln. is generated.

**COPYRIGHT: (C)1997,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-141801

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
7/06			7/06	
27/00			27/00	L
27/30	1 0 2		27/30	1 0 2
C 0 9 D 129/14	P F Q		C 0 9 D 129/14	P F Q

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-301190

(22) 出願日 平成7年(1995)11月20日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 小山 俊也

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 水系粘着剤塗液、水系樹脂溶液、水系セラミックスラリ等の塗工用キャリアフィルム或いは水系粘着剤被膜等の保護フィルムに有用な離型フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリビニルアセタールに対しポリジメチルシロキサンを10～50モル%グラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させて得られる離型層を設けた離型フィルム。

(2)

特開平9-141801

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリビニルアセタールに対しポリジメチルシロキサンを10～50モル%の割合でグラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させて得られる離型層を設けた離型フィルム。

【請求項2】 離型層の下記式(1)で求まる最大表面張力( $\gamma_{\text{max}}$ )が30～50 dyne/cmである請求項1記載の離型フィルム。

【数1】  $\gamma_{\text{max}} = 1/b + \gamma_c / 2$  ……式(1)

【式(1)で、bはzismanプロットより求まる定数、 $\gamma_c$ は臨界表面張力を示す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は離型フィルムに関し、更に詳しくは水系塗液を用いて塗設される粘着剤被膜の保護フィルムに有用な、或いは水系溶液や水系スラリーを用いて成形される樹脂シート、樹脂被膜、セラミックシートの成形用キャリアフィルムに有用な離型フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 離型フィルムは、各種粘着剤被膜の保護フィルムとして広範に使用されている。かかる粘着剤被膜は、通常ベースフィルムの表面に粘着剤（天然ゴム系レジン、合成ゴム系レジン、アクリル系レジン等）と溶媒とを含む塗液を塗工した後、加熱して溶媒を除去する方法で塗設される。そして離型フィルムは、この粘着剤被膜の表面に積層され保護フィルムとして用いられている。

【0003】 また、離型フィルムは樹脂シート、樹脂被膜或いはセラミックシート等を成形する際のキャリアフィルムとして用いられる。例えば樹脂シートは、塩化ビニル樹脂等の樹脂と溶媒からなる塗液を離型フィルム（キャリアフィルム）上に塗工（流延）した後、溶媒を加熱除去することによりマーキングシート用の塩化ビニルシート等として成形され、キャリアフィルムから剥離分離されて各種の用途に供される。また樹脂被膜は、キャリアフィルムの表面に樹脂（粘着剤等）と溶媒からなる塗液を塗布した後、加熱して溶媒を除去することにより成形される。また、セラミックシートは、例えばセラミック粉体とバインダー剤とを溶媒に分散させたスラリーをキャリアフィルム上に塗工した後、溶媒を加熱除去することによりセラミック生シート（セラミックグリーンシート）として成形される。

【0004】 上記の溶媒には、従来は有機溶剤が用いられていた。しかし最近では有機溶剤に替わって水が用いられることが多くなっている。即ち、粘着剤を含む塗液にはレジスタックファイヤーの如き粘着剤の水溶液が用いられ、スラリーの塗工には水分散スラリーが用いられるようになった。この理由として、水は有機溶剤のような

2

火災や環境汚染の危険が無い、溶液やスラリーの濃度調整工程、塗工や加熱除去工程等において薬液の取扱いが極めて容易となることが挙げられる。

【0005】 しかしながら、有機溶剤に比べて水は表面張力が大きく、表面エネルギーの小さな離型層（例えばシリコーン系離型層）上に水溶液や水分散スラリー等の水性塗液を塗工した際に、塗液が離型層面に均一に塗れず液滴状に散在する（いわゆるハジキ）状態となることが大きな問題となる。この問題を改良するため、例えば塗液（水溶液や水分散スラリー）を高粘度とする方法や、塗液の表面張力を低減するため界面活性剤を配合する方法が考えられる。しかしながら、高粘度とする方法では塗工の際のレベリングが難しく塗膜厚みが均一になり難い欠点があり、界面活性剤を配合する方法では塗膜の特性が界面活性剤により悪影響を受ける等の欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を解消し、塗工用に水系の塗液を用いてもハジキが生じない（濡れ性が良い）離型層表面を有し、各種粘着剤被膜、樹脂シート、セラミックシート等に対し適度の方で剥離が可能（離型性が良い）であり、かつ経時安定性に優れた離型層を有する離型フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、本発明によれば、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリビニルアセタールに対しポリジメチルシロキサンを10～50モル%の割合でグラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させて得られる離型層を設けた離型フィルムにより達成される。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 【ポリエステルフィルム】 本発明においては、フィルム基材としてポリエステルフィルムを用いるが、透明性が要求される用途には透明性の良好なポリエステルフィルムを用いることが好ましく、二軸延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。また、遮光性が要求される用途には無機顔料を配合したポリエステルフィルムを用いることが好ましく、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 等の如き顔料を配合した二軸延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。

【0009】 かかるポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸成分とジオール成分とからなる結晶性の線状飽和ポリエステルであることが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等を挙げることができる。

【0010】 上記のポリエステルには、フィルムの滑り性を良好なものとするため、滑剤として平均粒径が0.

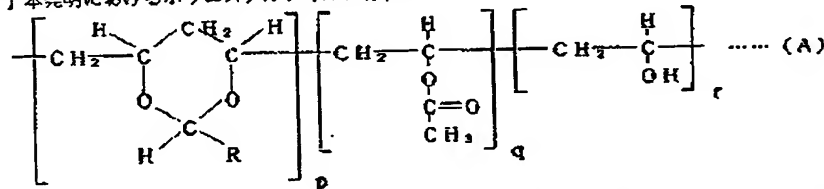
(3)

特開平9-141801

0.1~2.0 μm程度の有機無機の微粒子を、例えば0.005~20重量%の配合割合で含有させることができる。かかる微粒子の具体例としては、炭酸カルシウム、カオリン、酸化ケイ素、硫酸バリウム等の無機粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子、架橋アクリル樹脂粒子等の有機粒子を挙げることができる。或いはポリエステル合成反応に使用した触媒残渣から微粒子を析出させることにより、フィルム表面に微細な凹凸を形成させ、フィルムの滑り性を良好なものとする事ができる。

【0011】また、ポリエステルにはその他の改良剤を配合することができる。例えば帯電防止剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の如きスルホン酸塩基を有する化合物等を含有させることができる。これらの改良剤を含まないポリエステルも用いることができる。

【0012】本発明におけるポリエステルフィルムは、\*



【0015】上記式(A)において、pは1~3000の数、qは0~300の数、rは1~3000の数である。また、上記式(A)においてRは、ポリビニルアルコールをアセタール化する際に用いたアルデヒドの種類により定まるものであり、このRの種類を変えることによりポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルクロトンアセタール、ポリビニルベンザール、ポリビニルクロロベンザール、

\*従来から知られている方法で製造することができる。例えば、二軸延伸ポリエステルフィルムは、ポリエステルの乾燥後、押出機にて溶融し、ダイ(例えばT-ダイ、I-ダイ等)から回転冷却ドラム上に押し出し、急冷して未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを二軸方向に延伸し、必要に応じて熱固定することにより製造することができる。フィルムの厚みは特に制限するものではないが、5~250 μmが好ましい。

【0013】【離型層】本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリビニルアセタールにポリジメチルシロキサンをグラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させて得られる離型層を設けるが、本発明におけるポリビニルアセタールとは、下記一般式(A)で示されるポリマーである。

【0014】

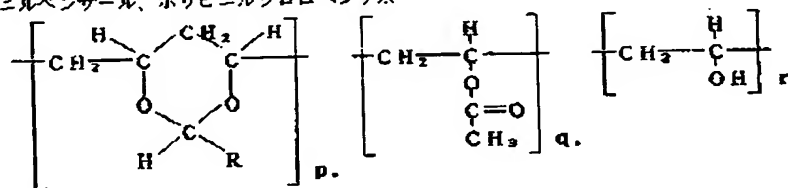
【化1】

※ール、ポリビニルパルミチルアセタール、ポリビニルクロアセトアルデヒドアセタール、ポリビニルケタール、ポリビニルクロアセタール等を共重合成分とすることができる。

【0016】尚、上記式(A)における

【0017】

【化2】



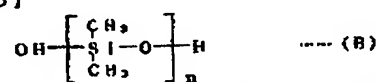
【0018】はブロック結合を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の和がp、q、rであることを示しているにすぎないと解すべきである。従って、上記式(A)における各単位はランダム結合していてもよく、またブロック結合していてもよい。

【0019】尚、上記のポリビニルアセタールの重合度は300~3000であることが好ましい。重合度が300未満であると離型層の強度が不足し、離型フィルムの加工中に離型層が削れる等の問題が生じることがあり、重合度が3000を超えると塗液の粘度が高くなりすぎ塗工が困難となることがある。

【0020】また、本発明におけるポリジメチルシロキサンとは、下記式(B)で示されるポリマーである。

【0021】

【化3】



【0022】上記式(B)で、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素元素、メチル基または水酸基、nは50~1000である。

【0023】本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、上記のポリビニルアセタール10

(4)

特開平9-141801

5

0モル%に対しポリジメチルシロキサンを10～50モル%の割合でグラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させて得られる離型層を設ける。

【0024】このポリビニルアセタールに対するポリジメチルシロキサンの割合が10モル%未満であると離型層の離型性が不足して積層した粘着剤層などが剥がれ難くなり、50モル%を超えるとポリビニルアセタール中の水酸基濃度が高くても離型層の濡れ性が不足して水性塗液のハジキが生じる。

【0025】また、本発明における離型層は、下記式(1)で求まる最大表面張力( $\gamma_{\text{max}}$ )が30～50 dyne/cmであることが好ましい。

【0026】

【数2】 $\gamma_{\text{max}} = 1/b + \gamma_c / 2$  ……式(1)

【式(1)で、bはZismanプロットより求まる定数、 $\gamma_c$ は臨界表面張力を示す。]

【0027】ここで、bは下記の下記のZismanプロットより求まる定数であり、 $\gamma_c$ は下記の方法で求まる臨界表面張力である。即ち、表面張力が20～40 dyne/cmの範囲にある数種の標準液を調整し、この標準液をフィルムの離型層上に滴下して標準液と離型層との接触角( $\theta$ )を測定する。得られた接触角( $\theta$ )から $\cos \theta$ 値を算出し、この $\cos \theta$ 値と標準液の表面張力の値とをプロット(Zismanプロット)し、その直線の傾きをbとする。また、このZismanプロットの直線と、 $\cos \theta = 1$ で示される直線との交点における表面張力の値を $\gamma_c$ (臨界表面張力)とする。

【0028】尚、この $\gamma_{\text{max}}$ は下記式(II)で示される付着の力(W)を最大にする液体の表面張力と規定される。

【0029】

【数3】 $W = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}$  ……式(II)

【式(II)で、 $\gamma_s$ は固体の表面張力、 $\gamma_l$ は液体の表面張力、 $\gamma_{sl}$ は固体～液体間の界面張力を示す。

【0030】離型層の最大表面張力( $\gamma_{\text{max}}$ )が30 dyne/cm未満であると離型層の水系樹脂溶液、粘着剤溶液或いはセラミックスラリールに対する濡れ性が悪くなることがあり、 $\gamma_{\text{max}}$ が50 dyne/cmを超えると樹脂シート、粘着剤被膜或いはセラミック生シートに対する接着力が強くなり過ぎ離型性が不足することがある。

【0031】最大表面張力( $\gamma_{\text{max}}$ )が30～50 dyne/cmである離型層は、例えば前記式(A)におけるp、q、rの比率がp4～81.6モル%、q0～6モル%、r13.4～96モル%(好ましくは20～60モル%)のポリビニルアセタールに対しポリジメチルシロキサンを10～50モル%をグラフト重合したグラフト重合体を含む塗液を塗布し加熱硬化させることにより得ることができる。

【0032】【その他の配合剤】本発明における離型層には本発明の目的を妨げない範囲で公知の各種添加剤を

6

配合することができる。この添加剤としては、例えば紫外線吸収剤、顔料、消泡剤、ポットライフ延長剤、架橋剤等を挙げることができる。

【0033】【離型層の塗設方法】本発明における離型層は、ポリエステルフィルム等の少なくとも片面に、ポリビニルアセタールにポリジメチルシロキサンをグラフト重合したグラフト重合体を含む水性塗液を塗布した後加熱し、乾燥および硬化反応させて塗膜を形成させることにより塗設することができる。この加熱の条件は、例えば80～160℃で20～120秒間、特に100～150℃で30～60秒間とすることが、乾燥および硬化反応が十分なものとなるため好ましい。尚、水性塗液の塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えばロールコート法、ブレードコート法等を挙げることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0034】【接着層】本発明においては、ポリエステルフィルムと離型層との密着性を高めるためにポリエステルフィルム等の少なくとも片面に接着層を設け、該接着層の上に更に離型層を積層することができる。この接着層には例えばシランカップリング剤を好ましく用いることができる。このシランカップリング剤としては、一般式Y-Si-X、で示されるものを挙げることができる。ここで、Yは例えばアミノ基、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基等で代表される官能基、Xはアルコキシ基等で代表される加水分解性の官能基を示す。上記の接着層の好ましい厚みは0.01～5  $\mu$ m程度であり、特に0.02～2  $\mu$ m程度である。接着層の厚みが上記の範囲であるとポリエステルフィルムと離型層の密着性が良好となり、また接着層を設けたポリエステルフィルムがブロッキングし難いため取り扱う際に支障が生じ難い。

【0035】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を更に説明する。尚、フィルムの各特性値は下記の方法で測定した。

【0036】1.  $\gamma_{\text{max}}$

エタノールに対しエチレングリコールを適宜割合で配合し、表面張力が20～40 dyne/cmの範囲にある数種の標準液を調整する。この表面張力はデュヌイの輪環引上げ法により測定する。次いで、この標準液をフィルムの離型層上に滴下して標準液と離型層との接触角( $\theta$ )を測定する。得られた接触角( $\theta$ )から $\cos \theta$ 値を算出し、この $\cos \theta$ 値と上記の方法により測定された表面張力とのプロット(Zismanプロット)を作成しその直線の傾きをbとする。また、このZismanプロットの直線と $\cos \theta = 1$ で示される直線との交点における表面張力の値を $\gamma_c$ (臨界表面張力)とする。かくして得られたb、 $\gamma_c$ を用い下記式(1)から $\gamma_{\text{max}}$ を求めた。

【0037】

50

(5)

特開平9-141801

7

【数4】  $\gamma_c \text{ max} = 1/b + \gamma_c / 2$  ……式(1)  
式(1)で、bは上記のZismanプロットより求まる定数、 $\gamma_c$ は上記の方法で求まる臨界面張力を示す。

#### 【0038】2. 水系塗料の濡れ性

下記組成のセラミック粉体分散スラリーを調整する。

- (a)チタン酸バリウム：100重量部
- (b)水溶性アクリルエマルジョン：9～13重量部
- (c)水溶性ポリウレタン樹脂：1重量部
- (d)ポリカルボン酸アンモニウム：1重量部
- (e)水：10～20重量部
- (f)アンモニア：1重量部

【0039】セラミック粉体分散スラリーの調整はボールミルにて、ヘッグマングラインドゲージで7以上の分散状態となるよう行なう。次いで、このセラミック粉体分散スラリーを1mm1の間隙を有するストレートエッジアブリケーターを用いて離型フィルムの離型層面に塗工し、140℃にて1分間乾燥後、塗工エッジのハジキの程度を観察し下記の基準にて水系塗料の濡れ性を評価した。

- A：ハジキが観察されない ……濡れ性良好
- B：ハジキが若干観察される ……濡れ性やや良好
- C：ハジキが観察される ……濡れ性不良

#### 【0040】3. 剥離強度（ラビングテスト）

ポリエステルフィルムの離型層面にポリエステル粘着テープ（ニットー31B）を貼合わせ、5kgの圧着ローラーで圧着し20時間放置後、離型層と粘着テープとの剥離力を引張り試験機にて測定した。

【0041】尚、剥離強度の好ましい範囲は5～100g/inである。剥離強度が5g/in以下であると、離型フィルムに樹脂シート等を積層した積層シートを巻き取る際等に樹脂シート等が離型フィルムから剥離してしまうことがあるため好ましくない。また、剥離強度が100g/in以上であると、積層シートから樹脂シート等を剥離分離して使用する際に剥離が困難となることがあるため好ましくない。

#### 【0042】4. 残留接着率

ポリエステル粘着テープ（ニットー31B）をJIS-G4305に規定する冷間圧延ステンレス板（SUS304）に貼付けた後の剥離力を測定し、基礎接着力（f）とする。また前記ポリエステル粘着テープをサンプルフィルムの離型層面面に5kgの圧着ローラーで圧着し、30秒間放置した後粘着テープを剥がす。そして剥がした粘着テープを上記のステンレス板に貼り、該貼合部の剥離力を測定し、残留接着力（f）とする。得られた基礎接着力（f）と残留接着力（f）より下記式

8

を用いて残留接着率を求める。

【0043】

【数5】 残留接着率（%）=  $(f/f_0) \times 100$

尚、残留接着率の好ましい範囲は85%以上である。残留接着率が85%未満であると、例えば離型フィルムをロール状に巻いて保管する際に、離型層を構成する成分が隣接するフィルムの表面に転写（いわゆる背面転写）し、離型層の特性が不良となったり、隣接フィルム表面の接着性等の特性が不良となることがあるため好ましくない。

10

【0044】【実施例1】前記式（A）において、Rが-C、H、p/q/rが65/3/32モル%のポリビニルアセタール（エタノール/トルエン=1/1混合溶剤中10重量%溶液の回転粘度計（BM型）での20℃における粘度が200cpsのもの）に対し、前記式（B）におけるnが400、R<sup>1</sup>が-CH<sub>2</sub>、R<sup>2</sup>が-CH<sub>2</sub>、mが1である末端がシラノール型のポリジメチルシロキサンを30モル%の割合でグラフト重合させた共重合体をメチルエチルケトン中に固形分濃度として3重量%となるよう溶解した溶液を作成した。次いで、この溶液を二軸延伸ポリエステルフィルム（厚さ38μm）の片面に6g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、温度120℃、時間1分の条件で乾燥及び硬化反応させて離型層の厚さ0.2μmの離型フィルムを作成した。この離型フィルムの特性を表1に示す。

20

【0045】【実施例2】前記式（A）において、Rが-H、p/q/rが70/5/25モル%のポリビニルアセタール（重合度：840）に対し、前記式（B）におけるnが750、R<sup>1</sup>が-CH<sub>2</sub>、R<sup>2</sup>が-CH<sub>2</sub>、mが1である末端がシラノール型のポリジメチルシロキサンを25モル%の割合でグラフト重合させた共重合体を用いる以外は実施例1と同様にして離型フィルムを作成した。この離型フィルムの特性を表1に示す。

30

【0046】【比較例1】ポリビニルアセタールに対し、末端がシラノール型のポリジメチルシロキサンを60モル%の割合でグラフト重合させた共重合体を用いる以外は実施例1と同様にして離型フィルムを作成した。この離型フィルムの特性を表1に示す。

【0047】【比較例2】ポリビニルアセタールに対し、末端がシラノール型のポリジメチルシロキサンを5モル%の割合でグラフト重合させた共重合体を用いる以外は実施例1と同様にして離型フィルムを作成した。この離型フィルムの特性を表1に示す。

40

【0048】

【表1】

(5)

特開平9-141801

9

10

	離型層の特性			
	$\gamma_{Lmax}$ (dyne/cm)	水性塗液の濡れ性	剥離強度 (g/in)	残存接着率 (%)
実施例1	3.5	A	10	90
実施例2	4.2	A	18	92
比較例1	2.5	C	6	88
比較例2	5.8	A	420	99

【0049】表1より明らかなように、実施例1～2に示した本発明の離型フィルムは水系塗料に対する濡れ性、剥離強度及び残留接着率に優れるものであった。

【0050】

【発明の効果】本発明の離型フィルムは、離型層に特定なポリマーを硬化させたものを用い、離型層表面が特定\*

\*の最大表面張力( $\gamma_{Lmax}$ )を有するものであるため、各種被膜やシート成形用に水系塗液を用いた際に濡れ性に優れ、各種樹脂シート、樹脂被膜やセラミックシート等に対する剥離性に優れるため、粘着剤被膜の保護フィルムや樹脂シート、樹脂被膜、セラミックシート等の成形用キャリアーフィルムに有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J 7/02	JKV		C 09 J 7/02	JKV
	JKY			JKY
183/10	PMS		183/10	PMS

